

10/533968

CT/JP 2004/009508

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-186836
[ST. 10/C]: [JP 2003-186836]

RECEIVED	
12 AUG 2004	
WIPO	PCT

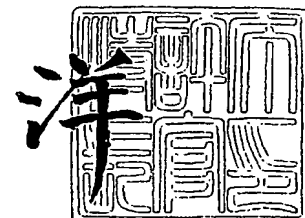
出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3067047

【書類名】 特許願

【整理番号】 2711050017

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 17/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 瀬戸口 広志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 青木 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 杉本 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 宮前 雄一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 日比野 純一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 田中 好紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 堀河 敬司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ （ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種）を有することを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 2】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ （ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種）と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ との混合蛍光体からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 3】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ （ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種）と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ との混合蛍光体からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 4】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ （ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種）

と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ との混合蛍光体からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 5】 一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (ただし、M は Ca、Sr、Eu、Zn の内のいずれか一種) において、 $0.01 \leq x \leq 0.06$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下 PDP という）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】

PDP は、いわゆる 3 原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDP には 3 原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子は PDP の放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光し正（+）に帯電する $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ や $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光し負（-）に帯電する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光し正（+）に帯電する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0005】

これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温

で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、非特許文献2 参照）。

【0006】

また、前記従来の蛍光体の赤色、緑色、青色の組み合わせにおいて、緑色のみが（－）に帯電しており、そのため蛍光体上に蓄えられる電荷量が赤色、青色と大きく異なり、放電ミスが起こり易いと言う課題がある。

【0007】

そこで、帯電量をなるべく赤色、青色に近づけるため（＋）帯電を有する $YB O_3:Tb$ と $Zn_2SiO_4:Mn$ を混合して放電ミスをなくす方法（特許文献1）や、（＋）帯電を有する $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ と、同じく（＋）帯電を有する（Y、Gd） $BO_3:Tb$ 、 $LaPO_4:Tb$ の組み合わせによって、放電特性や輝度劣化の改善を図る（特許文献2）試みが考えられている。

【0008】

【非特許文献1】

O p l u s E・1996年2月 No. 195 p p 99-100

【非特許文献2】

蛍光体ハンドブック P 219、225 オーム社

【特許文献1】

特開 2001-236893 号公報

【特許文献2】

特開 2003-7215 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら従来の蛍光体材料の組み合わせで、PDP 中の Xe ガスを高濃度化して高輝度な PDP を作製する場合、特に緑色蛍光体については、以下に述べる課題がある。

【0010】

青色に $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、緑色に $Zn_2SiO_4:Mn$ 、赤色に（Y、

Gd) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の組み合わせで作製したパネルは、これらの蛍光体の内、青色蛍光体と赤色蛍光体の表面の電荷は正 (+) 帯電になっているが、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ からなる緑色蛍光体の場合は、蛍光体の製造上 ZnO に対する SiO_2 の割合が、化学量論比 ($2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$) よりも SiO_2 が多く ($1.5\text{ZnO}/\text{SiO}_2$) になっているため、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 結晶の表面は SiO_2 で覆われており、蛍光体表面は負 (-) に帯電している。一般に PDP において負に帯電している蛍光体と正 (+) に帯電している蛍光体とが混在していると、パネルの駆動時、特に全面点灯後に全面消去を行うと、負 (-) 帯電の蛍光体上にはのみマイナスの電荷が残り、表示のための電圧を印加した際、放電バラツキ、あるいは放電が発生しない放電ミスが発生すると言う課題がある。特に、これらの課題は、PDP の輝度や効率を向上させるために、放電ガス中の Xe の量を 5% 以上にすると、顕著になることがわかった。

【0011】

また、特に緑色に使用されている $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ はその表面が SiO_2 で覆われているため、非常にガスを吸着しやすい状態になっている。すなわち $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ は水 (H_2O)、 CO 、 CO_2 、あるいは有機バインダー類の分解物である炭化水素系ガス (C_xH_y) を多く吸着しており、それがパネル封着後のエージング工程でガス化してパネル内に放出され、 MgO の表面に吸着し、放電特性の悪化につながる。これらのガスが青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ や緑色蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の表面に吸着し、そこで表面反応を起こし、輝度劣化や色度の y 値が青色の場合上昇し、パネルの色温度が低下することによる色ずれを起こすと言う課題があった。

【0012】

一方、表面が負帯電である緑色蛍光体 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ と、正帯電の緑色蛍光体である $\text{ReBO}_3:\text{Tb}$ (Re は希土類元素: Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Gd) とを混合して見かけ上、蛍光体層が正 (+) 帯電となるようにし、青色、赤色はそれぞれ正帯電の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、(Y 、 Gd) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ を用いる組み合わせとしたパネルが考えられており、電荷のアンバランスによる放電ミスはある程度改善されているが、 Xe ガス濃度が高くなると放電ミスが増加す

る。

【0013】

また、この放電ミス以外に、この緑色の組み合わせではやはり、 H_2O と C_xH_y を吸着し易い Zn_2SiO_4 が存在するので、上述したように、放電中にパネル内に放出される H_2O 、 CO 、 CO_2 あるいは C_xH_y ガスによって MgO が劣化し、放電のばらつきや放電ミス等の放電特性の悪化が起こる。その上にこれらのガスと $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ との表面反応によって、輝度劣化や色ずれが生じると言う課題があった。

【0014】

さらに、緑色蛍光体として、(－)帯電の Zn_2SiO_4 に代えて、すべて(＋)帯電の $BaAl_{12}O_{17}:Mn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Mn$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Tb$ 、あるいは $LaPO_4:Tb$ の5種類の蛍光体の内のいずれかを組合せて緑色として使用し、青色に $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、赤色に $(Y, Gd)BO_3:Eu$ や $Y_2O_3:Eu$ を使用する組み合わせであれば、すべて(＋)帯電であり、放電ミスはある程度解決できる。

【0015】

しかしながら、放電ガス中の Xe の量が5%を超えると(特に10%を超えると)、放電電圧が上昇し、それに伴って放電ミスや放電ばらつきが増加するという課題が発生する。また、この放電特性の劣化以外に、これらの緑色蛍光体の内、特に β -アルミナ結晶構造を有する $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 、あるいは、 $LaPO_4:Tb$ はやはり水(H_2O)や炭化水素(C_xH_y)を吸着しやすく、又パネルのエージング中に H_2O 、や C_xH_y がパネル内に放出されるため、これらの蛍光体表面での化学反応により輝度劣化が激しく、しかも長時間のパネル点灯での劣化も大きくなり、青色や緑色の輝度が劣化すると、全面白表示した時色温度が低下し、画面が黄色っぽくなるというパネルの色ずれが起こる課題がある。

【0016】

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、帯電をすべて正(＋)にするとともに、水(H_2O)、 CO (一酸化炭素)、 CO_2 (炭酸ガス)あるいは炭化

水素 (C_xH_y) の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために本発明は、一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種) を有する緑色蛍光体により緑色蛍光体層を構成したものである。すなわち、輝度が高く、正 (+) 帯電を有し、水や炭化水素ガスと反応しにくい緑色蛍光体として、マグネトプラムバイト結晶構造を有する $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (MはCa、Sr、Eu、Znのいずれか一種) と、イットリウムボレートあるいは、イットリウムアルミネイト結晶構造を有する一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ の中から選ばれるいずれか一種の蛍光体、または一種以上を組合せた混合蛍光体を用いたものである。

【0018】

このような構成によれば、すべて (+) 帯電のため、蛍光体上に蓄えられる電荷がほぼ等しくなるので、アドレス放電時のR、G、Bの放電ばらつきがなくなることで放電ミスがなくなる。従来例と違い、前記緑色蛍光体中にはAl、Y等の電子放出量 γ が高く、Xeガスの量が5%以上のパネルでも従来の緑色蛍光体を使用した時のように放電電圧の上昇が少ない。従って、Xe分圧を上昇させて高輝度化しても、パネル駆動時のアドレス放電の電圧があまり上昇しないため、放電ミスが少なくなる。また、従来のAlやYを含有しない $Zn_2SiO_4:Mn$ や結晶欠陥の多い β -アルミナ結晶構造を有する $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 、Euに代えて、結晶中の欠陥が少ないマグネトプラムバイト結晶構造の $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種) やイットリウムボレート系結晶の蛍光体を用いるため、水や炭化水素系ガスの吸着量が少なくなる。従って、Xeガスの量が5%以上のパネルでも、従来の緑色蛍光体を使用した時のように吸着ガスの脱離による放電電圧

の上昇が少なくなり、Xe分圧を上昇させても、パネル駆動時のアドレス放電の電圧があまり上昇しないため、放電ミスが少なくなる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

【0020】

図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2はPDPの画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図1においては、表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。両図を参照しながらPDPの構造について説明する。

【0021】

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121からなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックス構成を有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。なお、122は前面ガラス基板101と背面ガラス基板102により形成される放電空間、123は表示領域である。

【0022】

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105及びMgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109及び蛍光体層110R、G、Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、この前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成であり、図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成してい

る。

【0023】

プラズマディスプレイ装置の駆動時には、図3に示すように、PDP100の各電極に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続し、コントローラ152の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104とアドレス電極107に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う構成である。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、この各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0024】

次に、上述したPDP100について、その製造方法を説明する。

【0025】

前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103及び表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）を交互にかつ平行にストライプ状に形成した後、その電極を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。表示電極103及び表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0026】

誘電体ガラス層105は、酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば560℃で20分焼成することによって、所定の層の厚み（約20 μ m）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばPbO（70wt%）、B₂O₃（15wt%）、SiO₂（10wt%）、及びAl₂O₃（5wt%）と有機バインダー（ α -ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダーとは樹脂を有機溶媒に溶

解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダーに分散剤、例えばグリセルトリオレートを混入させてもよい。

【0027】

MgO保護層106は、酸化マグネシウム(MgO)からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法(化学蒸着法)によって層が所定の厚み(約0.5 μ m)となるように形成される。

【0028】

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含む感光性ペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル(単位発光領域)毎に区画される。

【0029】

図4は、PDP100の断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値、例えば32インチ～50インチのHD-TVの場合は130 μ m～240 μ m程度に規定される。そして、隔壁109と隔壁109の間の溝に、表面が(+)に帯電している酸化イットリウム系赤色蛍光体(R)と、表面が(+)に帯電している β -アルミナ結晶構造を持つ青色蛍光体(B)と、表面が(+)帯電しているマグネシウム系結晶を有するCaAl₁₂O₁₉:Mn、SrAl₁₂O₁₉:Mn、EuAl₁₂O₁₉:Mn、ZnAl₁₂O₁₉:Mnの緑色蛍光体と同じく(+)帯電を有する(Y_{1-x}Gd_x)BO₃:Tb、(Y_{1-x}Gd_x)(Ga_{1-x}Al_x)₃(BO₃)₄:Tb、(Y_{1-x}Gd_x)(Ga_{1-x}Al_x)₃(BO₃)₄:Tb、(Y_{1-x}Gd_x)(Ga_{1-x}Al_x)₃(BO₃)₄:Ce、Y₃(Ga_{1-x}Al_x)₃Ga₂O₁₂:Tbのイットリア含有のアルミン酸塩系の緑色蛍光体とを混合した緑色蛍光体(G)の各蛍光体粒子を用い、有機バインダーによりペー

スト状とした各蛍光体インキを隔壁内に塗布し、これを500℃の温度で焼成して有機バインダーを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8~25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましい。これは、それ以上の厚みとなれば、蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると、放電空間122の大きさを十分に確保できなくなるからである。

【0030】

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介在させ、これを例えば450℃程度で15分間焼成して気密シール層121を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空、例えば、 1.1×10^{-4} Paに排気した後、放電ガス、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系、He-Ne-Xe系、Ne-Kr-Xe系の不活性ガスでXeの分圧5%以上の不活性ガスを所定の圧力（50 kPa~80 kPa）で封入することによってPDP100が作製される。次にこのパネルを放電電圧175 Vで200 KHzで5時間エージングを行った。

【0031】

図5は、蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230を備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230a及びノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるように構成されている。このノズ

ル 240 の口径 D は、ノズルの目づまり防止のため、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上で、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のために隔壁 109 間の間隔 W (約 $130\text{ }\mu\text{m}$ ~ $200\text{ }\mu\text{m}$) 以下にすることが望ましく、通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ ~ $130\text{ }\mu\text{m}$ に設定される。

【0032】

ヘッダ 230 は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ 230 を走査させるとともにノズル 240 から蛍光体インキ 250 を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板 102 上の隔壁 109 間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は 25°C において、 $1500\sim 30000\text{CP}$ の範囲に保たれている。

【0033】

なお、上記サーバ 210 には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ 230 は、インキ室 230a やノズル 240 の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0034】

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法などの種々の方法を利用することができる。

【0035】

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダー、溶媒とが混合され、 $1500\sim 50000$ センチポアズ (CP) となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤 ($0.1\sim 5\text{wt}\%$) 等を添加してもよい。

【0036】

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ 、または $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ で表される好ましい化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成する Y 元素の一部が Eu に置換された化合物である。ここで、Y 元素に対する Eu 元素の置換量 X は、 $0.05\leq X\leq 0.20$ の範囲と

なることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心である Eu の組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0037】

緑色蛍光体としては、表面が正に帯電した結晶構造が安定したマグネシウムバイト系の一般式 $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (ただし、M は Ca、Sr、Eu、Zn の内のいずれか一種で、a の好ましい範囲は $0.01 \leq a \leq 0.06$) あるいはイットリア系あるいはアルミニウム含有のイットリア系である $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、 $Y_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb$ で表される化合物及びこれら蛍光体の混合が用いられる。ここで Ga に対する Al の置換量 x、Y に対する Gd の置換量 a、Y に対する Tb の置換量 y はそれぞれ、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.4$ の範囲となることが好ましい。

【0038】

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成する Ba 元素の一部が Eu あるいは Sr に置換された化合物である。ここで、Ba 元素に対する Eu 元素の置換量 X は、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。

【0039】

これらの蛍光体の合成方法については後述する。蛍光体インキに調合されるバインダーとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの 0.1 ~ 10 wt % を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダーとして、PMA や PVA などの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0040】

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0041】

①青色蛍光体

($\text{Ba}_{1-X}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_X$ について)

まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ をモル比が $1-X:1:10:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.25$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

【0042】

次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱する事ができる装置を用い、高压容器中で所定温度（ $100 \sim 300^\circ\text{C}$ ）、所定圧力（ $0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ ）の下で水熱合成（ $12 \sim 20$ 時間）を行う。

【0043】

次に、この粉体を還元雰囲気下（例えば水素を 5%、窒素を 95% 含む雰囲気）で、所定温度、所定時間（例えば、 1350°C で 2 時間）焼成し次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $\text{Ba}_{1-X}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_X$ を得ることができる。次にこの粉体を水や炭化水素系ガスの吸着サイトを減少させるために、酸素-窒素中 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ でアニールして（Eu の 2 価 1 部を 3 価にして）、酸素欠陥を取り除く。

【0044】

また、前記水和混合物を金あるいは、白金の容器にいれずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作製できる。

【0045】

($Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_X$ について)

この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_X$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0046】

原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、所定の温度($1300^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$)と焼成時間(12~20時間)を経ることにより、 Mg 、 Al を4価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_X$ を得ることができる。この方法により、蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1 \mu m \sim 3.0 \mu m$ 程度のものが得られる。

【0047】

次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気です定の $1000^{\circ}C \sim 1600^{\circ}C$ の温度で2時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作製する。次にこれを水や炭化水素系ガスの吸着サイトをなくすために、酸素-窒素中 $700^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ でアニールして(Eu の2価の1部を3価にして)酸素欠陥を取り除く。

【0048】

なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、 Ba 、 Sr 、 Mg 、 Al 、 Eu 、等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。

【0049】

②緑色蛍光体

($M_{1-a}Al_{12}O_{19}:Mn_a$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$ について)

まず、マグネトプラムバイト結晶系の $M_{1-a}Al_{12}O_{19}:Mn_a$ (M は、 Ca 、 Sr 、 Eu 、 Zn の内のいずれか一種)について、発光物質である Mn は、 M と

置換するため、前記化学式は、 $(M_{1-a}M_n)_Al_{12}O_{19}$ と記述される。ここで、（固相法で作製する場合）原料である、酸化カルシウム（CaO）、酸化ストロンチウム（SrO）、酸化ユーロピウム（ Eu_2O_3 ）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、発光物質である炭酸マンガン（ MnO_2 ）をその組成が $(M_{1-a}M_n)_Al_{12}O_{19}$ となるように、必要に応じた酸化物のモル比とa、の値を決めて配合し、次に、少量のフラックス（ AlF_3 、 NH_4F ）とこれらの配合物を混合する。次に、これを950℃～1300℃で空气中2時間焼成する。

【0050】

次に、これを凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎後、これを窒素中あるいは窒素－水素中900℃～1200℃で焼成し、これを粉碎した後、水や炭化水素ガスの吸着サイトを低減するため、酸素あるいは酸素－窒素中で500℃～900℃でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

【0051】

また、イットリウム系緑色蛍光体を作製する場合は、マグネシウム系と同様にして、原料となる酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 ）、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化硼素（ B_2O_3 ）、及び発光物質である酸化テルビウム（ Tb_2O_3 ）をそれぞれの蛍光体の組成に応じて、配合し、少量のフラックスと共に混合した後、900℃～1300℃で空气中で4時間焼成する。

【0052】

次に、これを凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎した後、これを窒素中あるいは窒素－水素中で900℃～1200℃で焼成し、これを粉碎した後、水や炭化水素ガスの吸着サイトを低減するため、酸素あるいは酸素－窒素中で500℃～900℃でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

【0053】

③赤色蛍光体

（ $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について）

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリニウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $1-X:2:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (Y と Gd の比は 65 対 35) となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で 2 時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。赤色は空气中で焼成しているため、酸素一窒素中でアニールしなくても酸素欠陥が比較的少ないが、分級工程で欠陥が生じることがあり、アニールすることが好ましい。

【0054】

($Y_{2-X}O_3:Eu_X$ について)

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0055】

次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

【0056】

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ の条件下で $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2-X}O_3:Eu_X$ が得られる。

【0057】

次に、この蛍光体を空气中で $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ で 2 時間アニールした後分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0058】

なお、これら赤色蛍光体は空气中で焼成するため、酸素欠陥が少なくしたがって、水や炭化水素系ガスの吸着も少ない。

【0059】

なお、上述したPDP100の赤色の蛍光体層110Rについては、従来用いられてきた蛍光体を用い、Gについては、表面が正に帯電した $M_{1-a}Al_{12}O_{19}:Mn_a$ 、(Mは、Ca、Sr、Eu、Znのいずれか一種)のアルミニウムを含有するマグネシウムナイト系の緑色蛍光体と、同じく(+)帯電を有する($Y_{1-x}Gd_x$) $BO_3:Tb$ 、($Y_{1-x}Gd_x$) $Al_3(BO_3)_4:Tb$ 、($Y_{1-x}Gd_x$) $Al_3(BO_3)_4:Ce, Tb$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Tb$ のイットリア含有の緑色蛍光体を用い、Bについては、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ あるいは $BaSrAl_{10}O_{17}:Eu$ を使用した。

【0060】

特に、従来の $Zn_2SiO_4:Mn$ 緑色蛍光体は、本発明の緑色蛍光体と比べて、負に帯電しているため、蛍光体工程中でノズルの目づまりが起こりやすく、また緑色を発光させた時の輝度は低下する傾向があったが、本発明にかかる製造方法により製造された緑色蛍光体を使用すれば、緑色セルの蛍光体塗布工程中でのノズルの目づまりがなく、またパネルの色ずれや輝度劣化及びアドレス放電ミスも起こらない。したがって、白表示の時の輝度を上げることができる。

【0061】

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。

【0062】

作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち(リブピッチ $150\mu m$ のHD-TV仕様)、誘電体ガラス層の厚みは $20\mu m$ 、 MgO 保護層の厚みは $0.5\mu m$ 、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は $0.08mm$ となるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%以上90%以下で混合したガスであり、放電ガスとして $66.5KPa$ の圧力で封入したものである。

【0063】

サンプル1～6のPDPに用いる蛍光体粒子には、正に帯電するマグネシウム

ムバイト系の $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種) 緑色蛍光体と、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ あるいは $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 青色蛍光体と、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ あるいは、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体とを用いた。また、それぞれの a、x の値及び M の種類を表 1 に示す。

【0064】

サンプル 7～13 の PDP に用いる蛍光体粒子には、正に帯電するマグネトプラムバイト系の $\text{M}_{1-a}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_a$ (ただし、MはCa、Sr、Eu、Znの内のいずれか一種) とイットリア系の $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_y$ 、 Tb_y 及び $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ 緑色蛍光体との混合蛍光体と、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ あるいは、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 青色蛍光体と、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ あるいは $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体とを用いた。また、それぞれの a、x、b、y の値及び M の種類を表 1 に示す。

【0065】

サンプル 14～19 (比較例) の PDP に用いる緑色には、従来例の (一) 帯電の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 β -アルミナ結晶の $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ 、Mn、磷酸系の $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ の内のいずれか一種が入った蛍光体を、青色蛍光体には $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ を、赤色蛍光体には $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ をそれぞれ用いたパネルである。また、それぞれの蛍光体組成を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

試料 番号	緑色蛍光体の種類と組合せ	青色蛍光体の種類	赤色蛍光体の種類
1	$\text{Ca}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{18}:\text{Mn}_a$ $a=0.01, x=0.5$	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$
2	$\text{Sr}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{18}:\text{Mn}_a$ $a=0.02, x=1.0$	"	"
3	$\text{Eu}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{18}:\text{Mn}_a$ $a=0.04, x=0.1$	"	"
4	$\text{Mg}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.03, x=0.5$	"	"
5	$\text{Zn}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.03, x=1$	$(\text{Ba,Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$
6	$\text{Sr}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.03, x=1$	"	"
7	試料番号1と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0, x=0.1, y=0.02$ の混合 (比率 45:55)	"	"
8	試料番号2と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=0.5, y=0.3$ の混合 (比率 45:50)	"	"
9	試料番号3と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y\text{Tb}_y$ $a=0.9, x=1, y=0.02$ の混合 (比率 50:50)	"	"
10	試料番号4と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0, x=1, y=0.4$ の混合 (比率 40:60)	"	"
11	試料番号5と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=0.8, y=0.1$ の混合 (比率 40:60)	"	"
12	試料番号6と $(\text{Y}_{1-y})_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ $x=1, y=0.03$ の混合 (比率 30:60)	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$
13	試料番号4と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ $a=0.5, y=0.03$ の混合 (比率 40:60)	"	"
14*	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 50:50)	"	"
15*	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{BO}_3:\text{Tb}$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 50:50)	"	"
16*	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$	"	"
17*	$\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}, \text{Eu}$	"	"
18*	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$	"	"
19*	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ と $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ の混合 (比率 50:50)	"	"

* 試料番号14～19は比較例

【0067】

(実験1)

作製されたサンプル1～13及び比較サンプル14～19について、先ず作製

した緑色蛍光体をグローオフ法を用いて還元鉄粉に対する帯電量を調べた（照明学会誌 第76巻第10号 平成4年 PP16～27）。

【0068】

その結果 $Zn_2SiO_4:Mn$ が含まれるサンプル14、16は、負に帯電しているがそれ以外のサンプルは正に帯電していた。

【0069】

（実験2）

作製したパネル中の蛍光体（青、緑、赤）を取り出し、水、CO、CO₂あるいは炭化水素の吸着量をTDS（昇温脱離ガス質量分析法）にて測定した。資料は作製したパネル内の蛍光体100ミリグラム（mg）を採取し、それを室温から1000℃まで昇温して、出てきた水及び炭化水素系ガスの総量を測定し、サンプル1の水及び炭化水素系ガスの量を1と規格化し、各サンプルの量と比較した。

【0070】

（実験3）

パネル製造工程後のパネルの輝度（全白、緑、青、赤）及び色温度を輝度計を用いて測定した。

【0071】

（実験4）

パネルを点灯した時の全白表示時の輝度劣化、色温度測定は、PDPに電圧185V、周波数200kHzの放電維持パルスを1000時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度色温度を測定し、そこから輝度劣化変化率（ $\frac{\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$ ）と色温度の変化率を求めた。また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとしている。

【0072】

これら実験1～4の緑色の輝度及び輝度劣化変化率、アドレスミスの有無についての結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

試料番号	蛍光体の水及び炭化水素の吸着量(100mg中) 試料番号1を基準		放電維持電圧185V, 200kHz 1000時間後のパネルの輝度変化率(%) 全白表示				185V, 200kHzの放電維持パルス 1000時間印加後の緑色の輝度変化率(%)				アドレスミス及びアドレスの目づまりの有無			
	水	炭化水素	Xe5%	Xe10%	Xe20%	Xe60%	Xe5%	Xe10%	Xe20%	Xe60%	Xe5%	Xe10%	Xe20%	Xe60%
1	1	1	-2.4	-2.3	-2.2	-2.5	-2.1	-2	-1.9	-2.4	なし	なし	なし	なし
2	1.5	1.4	-3.5	-3.3	-3.1	-3.5	-3.1	-3.1	-2.9	-3.2	"	"	"	"
3	0.8	0.5	-2.3	-2.1	-2.2	-2.3	-2.1	-2.0	-2.0	-2.2	"	"	"	"
4	1.1	1.1	-2.6	-2.5	-2.6	-2.8	-2.4	-2.3	-2.4	-2.6	"	"	"	"
5	0.8	0.7	-2.4	-2.3	-2.2	-2.5	-2.3	-2.1	-2.1	-2.3	"	"	"	"
6	0.9	0.8	-2.6	-2.5	-2.5	-2.7	-2.4	-2.3	-2.3	-2.5	"	"	"	"
7	0.8	0.7	-2.2	-2.4	-2.1	-2.5	-2	-2.2	-2.0	-2.3	"	"	"	"
8	1.2	1.1	-3	-2.9	-2.8	-3.2	-2.8	-2.7	-2.6	-3.0	"	"	"	"
9	0.6	0.5	-1.9	-1.8	-1.7	-2	-1.7	-1.6	-1.5	-1.8	"	"	"	"
10	0.7	0.8	-2.1	-2	-2	-2.2	-2	-1.9	-1.8	-2.1	"	"	"	"
11	0.6	0.7	-2	-2	-2.1	-2.8	-1.9	-1.7	-1.8	-2.3	"	"	"	"
12	0.7	0.6	-2.1	-1.9	-2	-2.2	-1.9	-1.7	-1.8	-2	"	"	"	"
13	0.9	0.8	-2.3	-2.2	-2.2	-2.5	-2.1	-2	-2.1	-2	"	"	"	"
14*	2.5	2.7	-4.1	-4	-3.8	-3.5	-4	-2.8	-3.5	-3.3	あり	あり	あり	あり
15*	2.5	2.6	-4.6	-4.5	-4.3	-4.1	-4.3	-4.2	-4.1	-3.9	なし	"	"	"
16*	2.9	2.8	-4.8	-4.6	-4.7	-4.5	-4.5	-4.3	-4.6	-4.2	あり	"	"	"
17*	3.5	3.7	-5.4	-5.3	-5.3	-5.2	-5.2	-5	-5.1	-5.1	なし	"	"	"
18*	4.5	4.8	-5.9	-5.6	-5.5	-5.1	-5.5	-5.2	-5	-5	"	"	"	"
19*	4.3	4.1	-5.1	-5.2	-5.3	-5	-4.9	-5	-5.1	-4.8	"	"	"	"

試料番号14~19は比較例

【0074】

表2に示すように、比較サンプル14、15、16、17、18、19における緑色蛍光体は、サンプル14が、 $Zn_2SiO_4:Mn$ と $(Y, Gd)BO_3:Tb$ の組み合わせ、サンプル15が $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ と $(Y, Gd)BO_3$

の組み合わせ、サンプル 16 が $Zn_2SiO_4:Mn$ のみ、サンプル 17 が $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu, Mn$ のみ、サンプル 18 が $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ のみ、サンプル 19 が $BaAl_{12}O_{17}:Mn$ と $LaPO_4:Tb$ の組み合わせで、青色蛍光体に $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ を使用したサンプルである。そのためこれらの蛍光体に水や炭化水素系ガスが多く吸着している。特に、水の吸着が本発明の実施の形態と比較して 2～3 倍多く、絶対量は水の $1/5 \sim 1/10$ であるが、炭化水素も 2～3 倍多くなっている。

【0075】

したがって、比較例 14～19 は放電中（駆動中）緑色や青色の輝度の低下が大きく低下し、Xe 分圧が 10% を超えると特にアドレスミスが多発する。

【0076】

特に、サンプル 14、16 は緑色に $Zn_2SiO_4:Mn$ を使用しているため、負に蛍光体が帯電しているのに加え、水や炭化水素の吸着が多いため、アドレスミスや紫外線（147 nm）や放電維持パルスによる輝度劣化が大きい。

【0077】

また、サンプル 17、18、19 は緑色に $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn, Eu, BaAl_{12}O_{19}:Mn, LaPO_4:Tb$ 等の水や炭化水素ガスを吸着し易い蛍光体を用いているため、アドレスミスや放電による劣化が特に大きい。

【0078】

これに対し、サンプル 1～13 の緑色、青色、赤色の組み合わせパネルはすべて、紫外線（147 nm）や維持放電パルスによる各色の輝度変化率が少なく、従って色温度の低下やアドレスミスあるいは蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。これは、従来の水や炭化水素が吸着し易い緑色蛍光体に変えて、Al を含有する、マグネトプラムバイト結晶構造の $M_{1-a}Al_{12}O_{19}:Mn_a$ あるいは、Y あるいは Al を含有する $(Y_{1-b-y}Gdb)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gd)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Ce_y, Tb_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gdb)BO_3:Tb_y$ の単独で、または混合して使用することで、パネル中の水や炭化水素の発生が抑制され、特にパネル中の Xe ガスの分圧が多い時でも、放電による輝度劣化や MgO の変質によるアドレスミスをなくすることができる。

【0079】

【発明の効果】

以上述べてきたように本発明によれば、各色蛍光体結晶の帯電状態を正にし、特に緑色蛍光体に水分や炭化水素の吸着が少なく、電子放出係数の比較的大きい Al や、Y を母体とするマグネシウム・バリウム・ストロンチウム系やイットリウム系等の蛍光体粒子で緑色蛍光体を構成することによって、パネル中の Xe 分圧が高くなっても、パネルの輝度及び色温度の低下がなく、アドレスミスのない、信頼性の高いパネルを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態による PDP の前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図

【図2】

同じく PDP の画像表示領域の構造を示す斜視図

【図3】

本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置を示すブロック図

【図4】

本発明の PDP の画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】

本発明において、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

【符号の説明】

- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO 保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層

1 0 9 隔壁

1 1 0 R 蛍光体層 (赤)

1 1 0 G 蛍光体層 (緑)

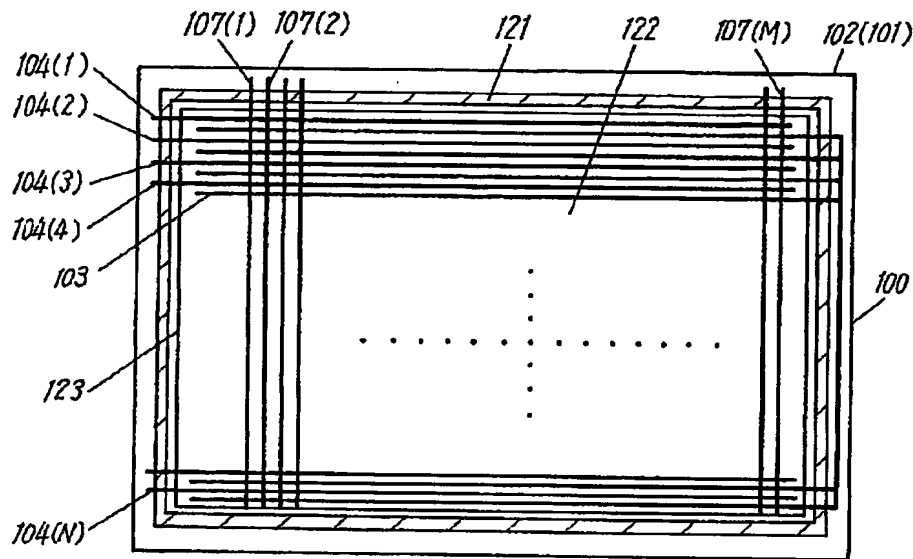
1 1 0 B 蛍光体層 (青)

1 2 2 放電空間

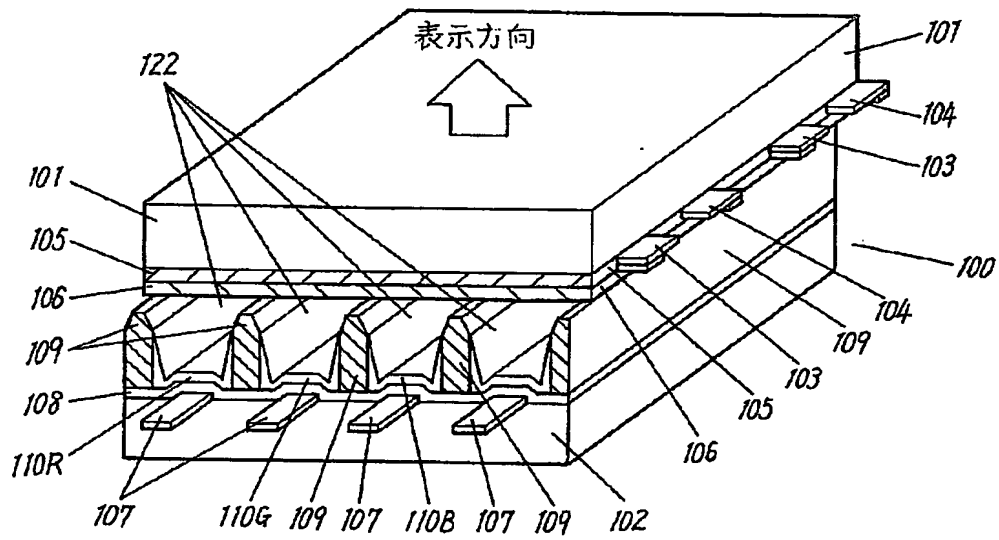
【書類名】

図面

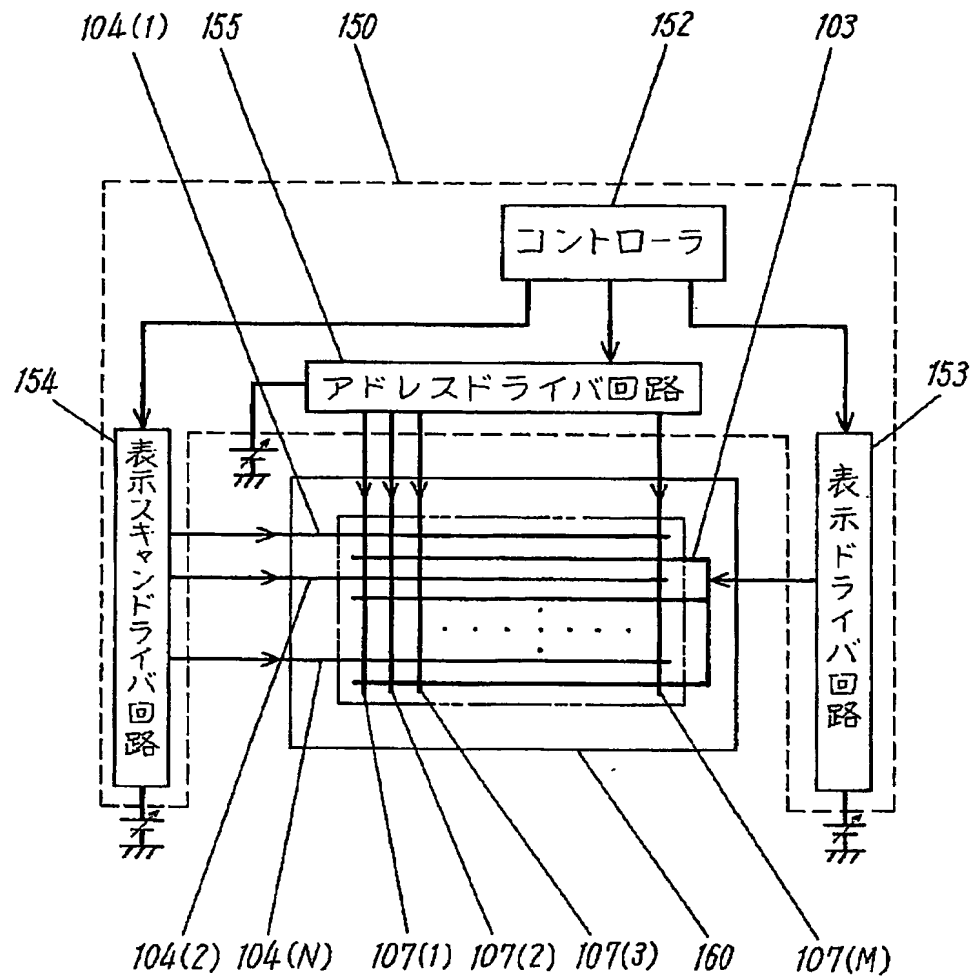
【図 1】



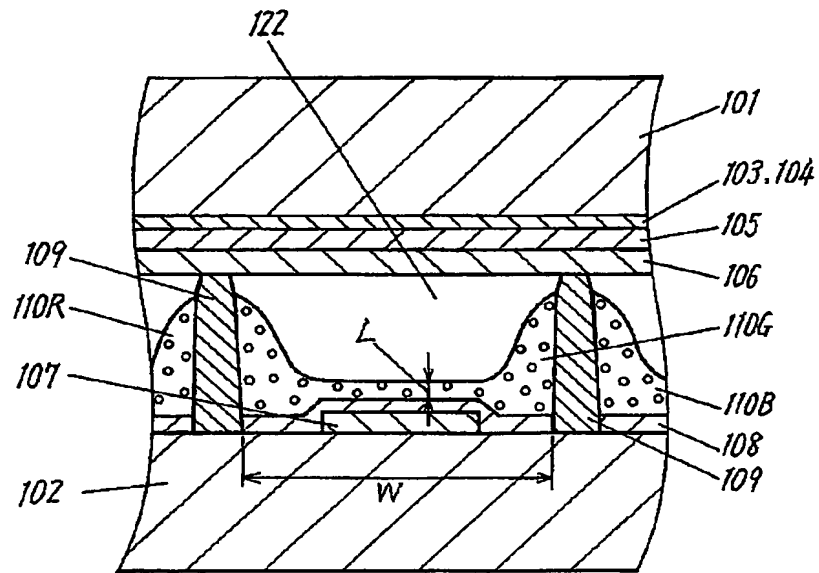
【図 2】



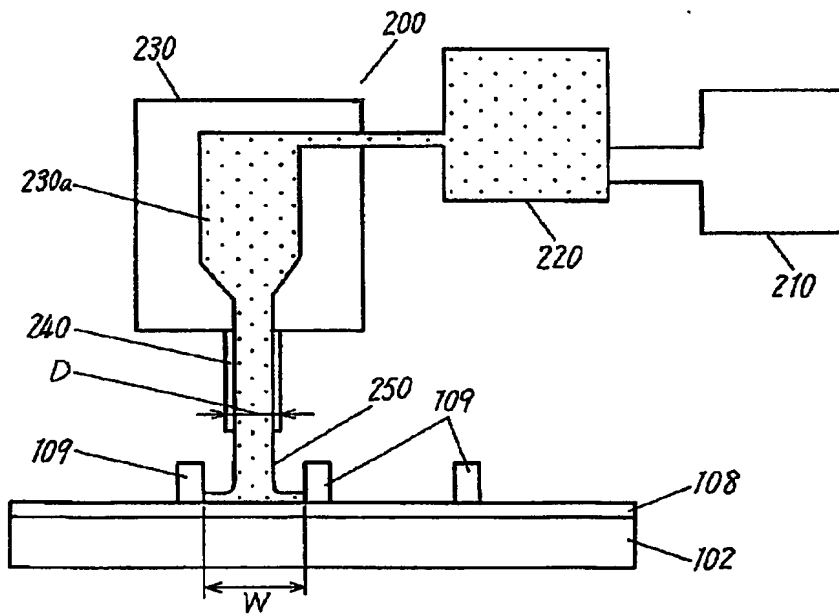
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電をすべて正にするとともに、水、一酸化炭素、炭酸ガスあるいは炭化水素の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置を提供する。

【解決手段】 緑色蛍光体として、マグネシウムナイト結晶構造を有する $M_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ (MはCa、Sr、Eu、Znのいずれか一種) と、イットリウムボレートあるいは、イットリウムアルミネイト結晶構造を有する一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ の中から選ばれるいずれか一種の蛍光体、または一種以上を組合せた混合蛍光体を用いた。

【選択図】 図1

特願 2003-186836

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社